

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam. & Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

5168496

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 60145375 A2 850731 <No. of Patents: 001>

METHOD FOR PASSIVATING SURFACE OF NB FILM (English)

Patent Assignee: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

Author (Inventor): KATOU YUUJIROU; MICHIGAMI OSAMU; ASANO HIDEFUMI; TANABE
KEIICHI

IPC: *C23C-016/26;

CA Abstract No: *104(04)027496U;

Derwent WPI Acc No: *C 85-225960;

JAPIO Reference No: *090306C000147;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 60145375	A2	850731	JP 84751	A	840109 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 84751 A 840109

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01666875

METHOD FOR PASSIVATING SURFACE OF NB FILM

PUB. NO.: 60-145375 [JP 60145375 A]

PUBLISHED: July 31, 1985 (19850731)

INVENTOR(s): KATO YUJIRO

MICHIGAMI OSAMU

ASANO HIDEFUMI

TANABE KEIICHI

APPLICANT(s): NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT> [000422] (A Japanese
Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 59-000751 [JP 84751]

FILED: January 09, 1984 (19840109)

INTL CLASS: [4] G23C-016/26

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R020 (VACUUM TECHNIQUES)

JOURNAL: Section: C, Section No. 317, Vol. 09, No. 306, Pg. 147,
December 03, 1985 (19851203)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an Nb film suitable for use as a base electrode for a high quality joined Josephson element having a tunnel effect by forming an Nb film on a substrate and coating the surface of the Nb film with a carbon film in vacuum to prevent the oxidation of the Nb film.

CONSTITUTION: An Nb film is formed on a substrate, and gaseous hydrocarbon or gaseous halogenated hydrocarbon is introduced at once in vacuum to form a carbon film on the surface of the Nb film by discharging at 300V rf voltage V_p -p. $CH_{(sub\ 4)}$, $C_{(sub\ 2)}H_{(sub\ 6)}$, $C_{(sub\ 3)}H_{(sub\ 8)}$ or $C_{(sub\ 4)}H_{(sub\ 10)}$ is used as the gaseous hydrocarbon, and the gaseous halogenated hydrocarbon used is produced by substituting one or more among F, Cl and Br for a part or all of H in the gaseous hydrocarbon. Gaseous Ar may be added to the gaseous starting material.

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-145375

⑤Int. Cl.⁴
C 23 C 16/26識別記号 庁内整理番号
8218-4K

④公開 昭和60年(1985)7月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬発明の名称 Nb膜表面の不動態化処理方法

⑭特 願 昭59-751

⑮出 願 昭59(1984)1月9日

⑯発明者 加藤 雄二郎 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信
話公社茨城電気通信研究所内

⑰発明者 道上 修 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信
話公社茨城電気通信研究所内

⑱発明者 浅野 秀文 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信
話公社茨城電気通信研究所内

⑲発明者 田辺 圭一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信
話公社茨城電気通信研究所内

⑳出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1-1-6

㉑代 理 人 弁理士 光石 士郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

Nb膜表面の不動態化処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 基板上にNb膜を形成した後、引き続き真空下にて該Nb膜表面を炭素膜で覆うことを特徴とするNb膜表面の不動態化処理方法。
- (2) 上記Nb膜表面を炭化水素ガスプラズマまたはハロゲン化炭化水素ガスプラズマで処理することにより該Nb膜表面を極薄膜の炭素で覆うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のNb膜表面の不動態化処理方法。
- (3) 上記炭化水素ガスとして CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_4H_2 を用い、または上記ハロゲン化炭化水素ガスとしてこれら炭化水素ガスのHの一部又は全部をF、Cl、Brから選ばれた1種以上の元素で置換したものを用い、またはこれら炭化水素ガスあるいはハロゲン化炭化水素ガスにArを加えた2種以上の混合ガスを用いることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の

Nb膜表面の不動態化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明はNb膜表面に酸化層が成長するのを防止する方法に関する。

<従来技術>

Nb膜は主にクライオエレクトロニクス分野で用いられ、とりわけジョセフソン接合素子の電極として用いられることが多い。ジョセフソン接合素子の中でもトンネル形接合素子は下地電極と対向電極とがわずかに数10オングストロームの厚さを持つトンネルバリアを介して重ね合わさった構造をしておりトンネルバリアの膜厚の制御が特に素子特性を大きく左右する。Nb膜は主にトンネル形接合素子の下地電極に用いられトンネルバリアとしてNbの極表面を均一に安定に酸化してできる20~30オングストローム(\AA)の Nb_2O_5 膜またはその他絶縁性の極薄膜例えば20~30 \AA の SiO_2 や Al_2O_3 膜が用いられる。しかしNbは酸素との親和力が極めて

強く室温で大気中に保存しておくだけでも 100 Å を越す酸化膜が表面に形成されてしまう。この自然酸化膜は安定な Nb₂O₅ のみで形成されているわけではなく Nb と Nb₂O₅ の界面に Nb の低級酸化物で構成される遷移領域があり、しかも Nb の低級酸化物 NbO_x は弱い金属的な性質を持っている。NbO_x はトンネル形接合素子の特性を劣化させるので Nb 酸化物で構成されるトンネルバリアを用いる場合にもこの自然酸化層は一度完全に除去してから改めて酸化物バリアを形成する必要がある。Nb₂O₅ 以外の絶縁物をバリアとする場合にも同様に自然酸化層を除去する必要がある。

かかる技術的背景下において、従来はトンネル形ジョセフソン接合素子の下地電極薄膜に Nb を用いる場合次の 3 通の方法が行なわれている。(i) Nb 膜形成後 Nb 膜表面の不動態化処理は行わない、(ii) Au, Pd 等の貴金属を薄くコートする、(iii) N₂ ガスプラズマで処理することにより極表面を窒化する。これらのうち、まず不動態化処理

3

以下の超高真空にする必要があり生産性が著しく悪いことである。2 番目の問題点は Ar スパッタエッチング法は物理的エッチングであり、加速された Ar イオンが物理的に粒子を叩き出す効果を用いているため滑浄化された Nb 膜表面に結晶欠陥が多数導入され Nb 表面の超伝導特性が劣化すると同時にその後酸化物バリアを形成する時に Nb 表面が活性化されているため Nb の低級酸化物 NbO_x が生成され易くなりしかもトンネルバリア膜厚の制御性が悪くなることである。このように Nb 膜表面に 100 Å を越す自然酸化層が存在する場合にはトンネル形接合素子の下地電極に Nb 膜をそのまま用いても良好な特性は得にくく、しかも制御性が悪い。そこで従来から Nb 膜表面を不動態化処理して自然酸化膜の成長を防止する前記(ii)、(iii)の試みがなされてきた。ところが Nb 膜を形成した後直ちに Au, Pd 等の貴金属を薄くコートする方法では次の問題点が存在する。まず第 1 に貴金属の極薄膜(厚さ < 100 Å)は均一な膜とはならず島状に形成さ

5

を行わない場合には Nb 膜を大気にさらすと Nb の酸素に対する親和力が極めて強いためにフォト工程により下地電極のパターニングを行つている間に 100 Å を越す自然酸化層が Nb 膜表面に成長する。この自然酸化層と酸化されていない下層の Nb との境界には弱い金属的な性質を示す NbO_x の遷移層があり、自然酸化層表面をスパッタエッチして酸化膜厚を 20 ~ 30 Å に薄くしてトンネルバリアとしても NbO_x の遷移層の存在により良好なジョセフソン接合特性は得られない。このため不動態化処理を行わない場合にはトンネルバリア形成前に自然酸化層を完全に除去する必要がある。ここで自然酸化層の除去には従来から Ar プラズマを用いたスパッタエッチング法が用いられてきた。この場合に次の問題点がある。1 番目の問題点は Ar ガスを導入する時に真空ポンプのバルブをほとんど閉じてしまうためチャンバ内の残留ガスと Nb とが反応しない程度に残留ガスを少なくする必要がある。このためには真空槽内の到達圧力を 10⁻⁹ torr

4

れ Nb 表面の保護が不完全になることである。また第 2 に Nb 電極表面にトンネルバリアを形成する場合には逆に貴金属膜が存在するとジョセフソン接合にならないために、貴金属膜を除去する必要があるこの除去は通常 Ar スパッタエッチングにより行うため Nb 表面の結晶欠陥に起因する Nb の低級酸化物の生成は避けられないことである。次に、Nb 膜形成直後 Nb 表面を N₂ ガスプラズマで処理して極表面を窒化して不動態化する方法においても Nb の酸素に対する親和力は酸素に対する親和力よりも大きいために Nb 膜表面に自然酸化層が成長するのを防止することはできない。以上のように従来技術ではトンネル形接合素子の特性を向上させるための Nb 膜表面の不動態化処理が行なわれず、または極めて不完全であり良好な接合特性を得ることは困難でありしかも酸化物バリア膜厚制御性も悪かつた。

< 発明の目的 >

本発明は前記従来技術の課題を解消し、高品質のトンネル形ジョセフソン接合素子用下地

6

電極として好適なNb膜の表面処理方法を提供することを目的とする。

<発明の構成>

上記目的を達成するため本発明は、基板上にNb膜を形成した後、引き続き真空下にて該Nb膜表面を炭素膜で覆うことを特徴とする。

トンネル接合特性の向上および酸化物バリア膜厚制御性の向上を目的としたNb膜表面の不動態化処理にはNb膜形成直後Nb膜を大気中にとり出す以前にNb膜表面を以下の性質を持つ物質の極薄膜で均一に覆つてやればよい。要求される性質の1つは大気中の酸素と常温では反応しないこと、2番目に酸化物バリアを形成する方法として通常酸素プラズマ中でのrf酸化を行うがrf酸化を行うと同時にNbの急激な酸化を抑制すると共にすみやかに除去され残留物とならないこと、3番目にNbと反応が生じてNbの超伝導特性を劣化させないことである。これらの性質を合わせ持つ物質は炭素である。炭素の極薄膜を均一に形成する方法としては炭化水素ガスま

7

膜の炭素で覆うことにより不動態化処理するとトンネル形接合素子の特性および制御性の向上に有益である。

<実施例>

(実施例1)

熱酸化膜のついた1インチのSi基板(SiO_2 膜厚 $\sim 1000 \text{ \AA}$)を用意して 120 mm のrfカソードに固定し99.99%のNbターゲット(100 mm 、厚さ 3 mm)を用いて $3 \times 10^{-2} \text{ torr}$ のArガス中でDCマグネトロンスパッタ法により 300°C 基板温度で $300 \text{ \AA}/\text{min}$ の堆積速度で 2500 \AA の厚さのNb膜を形成した。次にNb膜表面を炭素の極薄膜で覆うことにより不動態化した。すなわちNb膜形成直後真空槽を高真空(10^{-6} torr 以下)に排気しSi基板の温度を常温に下げた後 CH_4 ガスを $5 \times 10^{-2} \text{ torr}$ 導入してrf電圧 $V_{p-p} = 300 \text{ V}$ で20分間放電を行うことによりNb膜表面に 60 \AA の炭素膜を形成した。このNb膜を大気中にとり出し常温で10日間保存した後Nb表面をAES(オーグエ電子

9

たはヘロゲン化炭化水素ガスを用いたプラズマ堆積法を採用すればよい。Nb膜を形成した直後炭化水素ガスまたはヘロゲン化炭化水素ガスを導入してrf放電させることによりNb表面に炭素膜を形成すると次の利点が生ずる。1番目の利点はプラズマ堆積した炭素膜は 30 \AA 程度の極薄膜でも均一な厚さに一樣にNb表面を覆うことである。2番目の利点はプラズマ堆積した炭素は大気中の酸素とは常温ではほとんど反応せず大気中でNbの清浄表面を保護することである。3番目の利点は炭素とNbとが反応しても生成するNbCは高Tc超伝導体でありNb表面の超伝導特性の劣化は生じないことである。4番目の利点は酸素プラズマにさらすと炭素は CO_2 ガス、COガスとなつて除去されるが一部の酸素は炭素膜中を拡散してNb表面に達し安定な Nb_2O_5 を生成する、すなわち炭素は酸化物バリアを形成する際安定で均一な Nb_2O_5 膜を形成するための緩衝効果を示しバリア品質および膜厚制御性を向上させることである。このようにNb膜表面を極薄

8

分光法)により観察したところ表面から約 50 \AA の範囲は炭素の信号のみであり表面から 50 \AA 以上下部ではほとんどNbの信号だけで若干炭素の信号はあるものの酸素の信号は表面から 2500 \AA までは検出できずNb内への酸素の新たな侵入はないことが確認できた。

(実施例2)

実施例1で形成したNb膜表面を炭化水素ガスおよびヘロゲン化炭化水素ガスの種類を変えてrf放電させて不動態化した。いずれの場合もNb膜形成直後真空槽を高真空(10^{-6} torr 以下)に排気しSi基板の温度を常温に下げてから行つた。放電する時のガス圧、rf電圧および時間は $1 \times 10^{-3} \text{ torr} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ torr}$ 、 $V_{p-p} = 100 \sim 600 \text{ V}$ および5～30分の範囲で行つた。使用したガス種を以下に示す。 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CF_4 、 C_2F_2 、 C_2F_4 、 C_4F_{10} 、 CCl_2H_2 、 CCl_2H_2 、 CBrH_3 、 CBr_2H_2 、 CCl_2F_2 、 CCl_2F_2 、 CBrF_3 、 CBr_2F_2 、 CCl_4 である。これらのNb膜を大気中で10日間保存した後表面から 2500 \AA までの組成を

10

AESにより調べたところいずれの場合も表面から20~150Åの範囲に炭素のみが存在し、その下方はNbのみで酸素は存在しなかつた。このことから炭化水素ガスおよび炭化水素ガスの水素の1つ以上をF, Cl, Brの1種以上で置換したハロゲン化炭化水素ガスのいずれを用いてもNb表面を完全に不動態化できることが確認できた。

(実施例3)

実施例1, 2においてCH₄ガスおよびC₂F₆ガスを用いて表面を不動態化処理した2枚のNb膜を下地電極としてNb₂O₅をトンネルバリアとしPbを対向電極とするトンネル形ジョセフソン接合を作製した。すなわち2枚のNb膜をレジストコート、露光、現像、エッチングし下地電極のパターンを形成し、レジストを除去した後再びレジストコート、露光、現像によりPb対向電極用のリフトオフステンシルを形成した後プラズマ酸化装置のrfカソード(120mmφ)に固定し5×10⁻³ torrのAr+10%O₂ガス中でプラズマ酸化(V_{p-p}=200V, 5分)し3500

ÅのPbを抵抗加熱により蒸着しリフトオフしてトンネル形接合素子を作製した。これらの接合素子(接合面積A=10×10μm²)の特性はそれぞれCH₄ガスで処理したものはI_J・R_{nn}=1.65mV, I_J・R_{sg}=31mV, I_J/A=4.5KA/cm²であり、C₂F₆ガスで処理したものはI_J・R_{nn}=1.70mV, I_J・R_{sg}=36mV, I_J/A=1.7KA/cm²であつた。いずれも良好な特性でありしかもNb₂O₅とNbとの界面にNbOxが存在する場合に現れるknee構造は全く見られなかつた。ここでI_Jは最大ジョセフソン電流値、R_{nn}およびR_{sg}は4mVおよび2mVにおける準粒子トンネル抵抗である。このようにNb膜表面を覆つた炭素膜は良好な接合特性を得るのに有益であつた。また同じく不動態化処理していないNb膜を用いて同様の検討を行つたがジョセフソン特性は得られなかつた。

(実施例4)

実施例1で形成した10枚のNb膜をAr+30% C₂H₆+10% CBrF₃混合ガス中でrf放電(3×

11

12

10⁻² torr, V_{p-p}=350V, 10分間)することにより表面を不動態化処理した後これらのNb膜を用いてNb₂O₅バリア、Pb対向電極のトンネル形接合素子を作製しNb₂O₅バリア形成時のプラズマ酸化時間と素子(接合面積10×10μm²)の最大ジョセフソン電流との関係を調べたその結果を図-2に示す。酸化条件はAr+10%O₂, 4×10⁻² torr, V_{p-p}=200V 0.2分~50分であつた。また図-2に不動態化処理をせずに自然酸化層をArスパッタエッチングにより除去した後同じ条件で形成した接合の最大ジョセフソン電流の値を示す。このことからNb表面を極薄膜の炭素で覆うことにより不動態化すると素子特性の制御性が向上することが確認できた。〈発明の効果〉

以上説明したように、本発明によればNb膜を形成した後真空を破らずにNb表面を炭化水素ガスプラズマまたはハロゲン化炭化水素ガスプラズマで処理することによりNb膜表面を極薄膜の炭素で覆う。このためNb膜を大気中で保存しても

Nb膜表面が酸化するのを防止できるだけでなく堆積炭素膜の効果により、Nb膜をジョセフソントンネル接合素子の下地電極とした場合安定なトンネルバリア酸化物の生成および素子特性の向上、最大ジョセフソン電流値の制御性の向上が図れるという利点がある。

4. 図面の簡単な説明

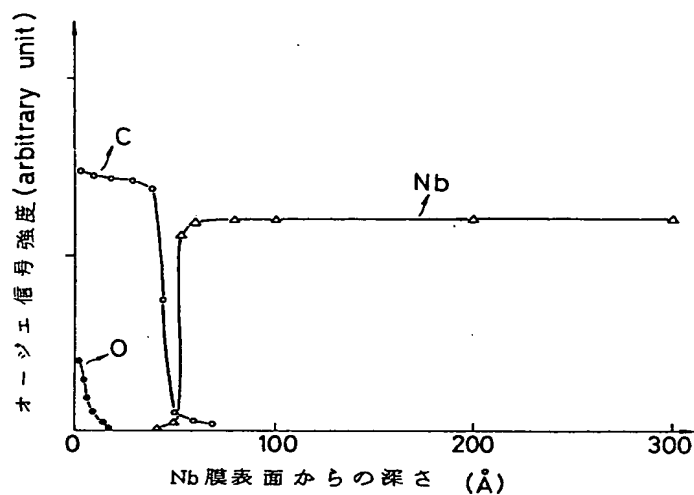
第1図は実施例1においてCH₄ガスを用いてNb表面を処理した後10日間大気中で保存したNb膜の表面からの深さ方向のオーグエプロファイルを示すグラフである。

第2図は実施例4において表面を不動態化したNb膜および不動態化処理していないNb膜を用いて作製したトンネル形接合素子の最大ジョセフソン電流のプラズマ酸化時間依存性を示すグラフである。

特許出願人 日本電信電話公社

代理人 弁理士 光石 士郎 (他1名)

第 1 図



第 2 図

